

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2007 ACS on STN

Full Text	Citing References
-----------	-------------------

AN 1970:416217 CAPLUS  
 DN 73:16217  
 ED Entered STN: 12 May 1984  
 TI Stabilized polypropylene compositions  
 IN Nakatsuka, Kazuo; Ide, Fumio; Itoh, Kazuo  
 PA Mitsubishi Rayon Co., Ltd.  
 SO Jpn. Tokkyo Koho, 13 pp.

CODEN: JAXXAD

DT Patent

LA Japanese

INCL 25H31

CC 39 (Textiles)

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI <u>JP 45002980</u>	B4	19700131	JP	19660208

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 45002980	INCL	25H31

AB Wash fast stability of polypropylene fibers to light, heat, and oxidn. was improved by incorporating a phenol antioxidant and an epoxy resin such as Epikote 1004 (I), modified with p-[4,3,5-HO(Me3C)2C6H2CH2CH2CONH]C6H4OH (II) or 4,3-HO[4,3,5-HO(Me3C)2C6H2CH2CONH]C6H3OH into the polymer. E.g., thermal stabilities at 140° were 2 hr for the fiber alone, 18 hr for the fiber contg. 0.3% DLTDP (didodecyl 3,3'-thiodipropionate), and 130 hr for the fiber contg. 0.3% DLTDP, and 1% I-II adduct.

ST thermal stability polypropylene fiber; fiber polypropylene thermal stability; polypropylene fiber thermal stability; phenols thermal stabilizers polypropylenes

IT Antioxidants, uses and miscellaneous  
 (phenol derivs., for propene polymer fibers)

IT Resins, epoxy, compounds

RL: USES (Uses)  
 (reaction products with hydroxyphenylol-substituted anilides, stabilizers, for propene polymer fibers)

IT Fiber, propene polymer

RL: USES (Uses)  
 (stabilizers for)

IT Heat, chemical and physical effects

Light, chemical and physical effects  
 (stabilizers, for propene polymer fibers)

IT Phenol

RL: USES (Uses)  
 (antioxidants, for propene polymer fibers)

IT 20213-45-0 28865-34-1

RL: USES (Uses)  
 (reaction products with epoxy resins, stabilizers, for propene polymer fibers)

AL4

⑤日本分類

25 H 31  
25 H 05  
26 C 112  
13 C 1

日本国特許庁

⑥特許公報

①特許出願公告

昭45-2980

④公告 昭和45年(1970)1月31日

発明の数 2

(全13頁)

1

⑤安定なポリオレフィン組成物

②特 願 昭41-7331

②出 願 昭41(1966)2月8日

③発明者 中塚和夫

大竹市小方町鞍掛1760

同 井手文雄

大竹市西栄2の5の7

同 伊藤一男

大竹市小方町黒川54

④出願人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2の8

代表者 清水喜三郎

代理人 弁理士 田村武敏

発明の詳細な説明

本発明は、光、熱および酸化に対して安定なポリオレフィン組成物に関するものである。

一般に、ポリオレフィン特にポリエチレン、ポリプロピレンは優れた機械的性質を有しているので繊維、フィルム、その他の成形材料として極めて有用なものであるが、反面加工時の熱酸化によ

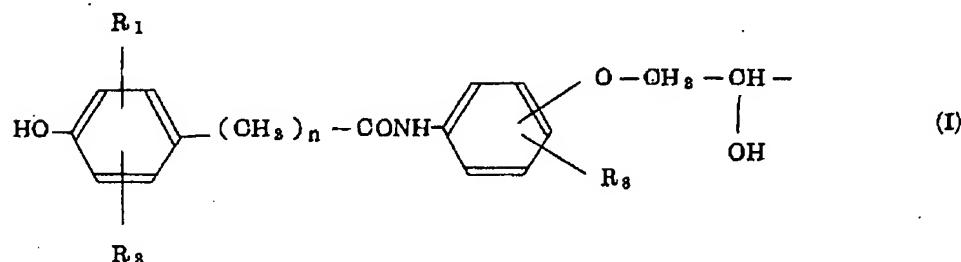
り、あるいは製品にした場合の光、熱などに着色したり劣化したりするなどの大きな欠点を有しているために、その実用性が著しく阻害されている現状である。

5 従つて、従来からこれらの劣化現象を防止するために種々の方法が提案されており、例えは繊維の場合にはポリオレフィンに予め適当な抗酸化剤、パーオキサイド分解剤および光安定剤などを添加して纖維化する方法が行われているが、この方法10の場合一般市販の大部分の安定剤は成形後の各種処理例えば熱水処理、加熱蒸気処理、精練あるいはドライクリーニング処理などによつて繊維中から逃散乃至溶出して繊維としての永久的安定性が確保できないという致命的な欠点があるのであ15る。

そこで、本発明者等は、上述のような現状に鑑み、これらの欠点を改良するため、特にポリオレフィン成形物からの逃散乃至溶出の少なくない効果的な安定剤の開発に留意しながら銳意研究中

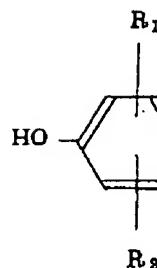
20 のところ、本発明の組成物に到達したものである。

すなわち、本発明は、一般式：

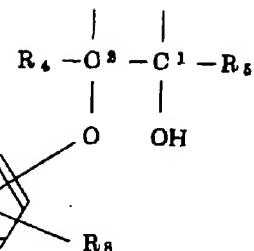


(但し、式中 R<sub>1</sub>、R<sub>8</sub> はいずれか一方が水素または  
は両方とも O<sub>1</sub> ~ O<sub>10</sub> のアルキル基、R<sub>9</sub> は水素  
またはメチル基、n は 0 または 1, 2, 3 の整数)  
で示される基を 1 ~ 8 個有するフェノール基含有  
付加生成物または

3



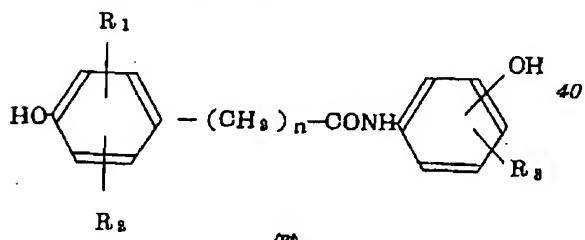
4



(I)

(但し、式中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $n$  は上記一般式の場合と同じ、 $R_4$ 、 $R_5$  は水素またはメチル基、 $C^1$  と  $O^2$  は  $C_8 \sim C_4$  のアルキレン基と結合して環を形成する。) で示される基を 1 ～ 8 個有するフエノール基含有付加生成物をポリオレフィンに對し 0.01 ～ 20 重量% 混合してなる安定なポリオレフィン組成物を要旨とする第 1 の発明と、ポリオレフィンに對し上述のフエノール基含有付加生成物 0.01 ～ 20 重量% をイオウまたはセレンまたはリンを有するペーオキサイド分解剤の少なくとも 1 種とともに混合してなる安定なポリオレフィン組成物を要旨とする第 2 の発明とからなり、本発明のポリオレフィン組成物の場合は含有された前記フエノール基含有付加生成物の獨得の作用によりポリオレフィンの性能を何ら低下させることなく安定性を向上させると共に製造時の熱処理、精練、ドライクリーニング処理などによる安定剤の脱落のない良好なポリオレフィン成形物が容易に得られるのである。

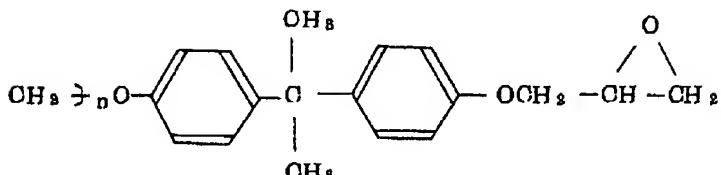
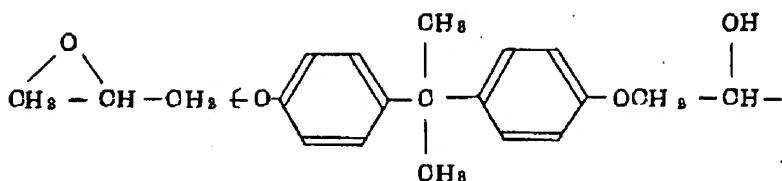
本発明の組成物においては、前記フエノール基含有付加生成物が極めて重要な役割を演じているが、この付加生成物は 1 個の分子内にフエノール基を少なくとも 1 個有していることを特徴とするものであり、これを具体的に製造するには、エポキシ基を 1 ～ 8 個有する未硬化エポキシ樹脂(グリシジル型並びにシクロアルカンオキサイド型)の少なくとも 1 種と一般式：



(但し、式中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $n$  は前記一般式の場合と同じ) で示される化合物の少なくとも 1 種とを溶剤の存在下あるいは非存在下 100 ～ 300 ℃ の温度において加熱するのみでよく、また上記両化合物をポリオレフィン存在下で 100 ～ 300 ℃ の温度において加熱するようにしてもよい。

言うまでもなく、上述の方法によつて得られるフエノール基含有付加生成物は、グリシジル型未硬化エポキシ樹脂を使用する場合は前記一般式(I)で示される基を、シクロアルカンオキサイド型未硬化エポキシ樹脂を使用する場合は前記一般式(II)で示される基を、それぞれ有しているのである。

次に、前記一般式(I)、(II)で示されるフエノール基含有付加生成物について具体的に例示すると、エポキシ基を 1 ～ 8 個有する未硬化エポキシ樹脂例えはビスフエノールとエピクロルヒドリンとから得られる一般式：



(但し、nは0~9の整数)で示されるエポキシ化合物、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、

ポリブロビレングリコールジグリシジルエーテル、

トリヒドロキシフェニルプロパンのトリグリシジ

ルエーテル、

テトラキス(ヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシジルエーテル、

3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメ

チル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキ

サンカルボキシレート、

ビニルシクロヘキサンジオキサイド、

1-(1,2-エポキシ-2-メチル)-3,4

-エポキシ-4-メチルシクロヘキサン、

ジシクロペンタジエンオキサイド、

N-グリシジルアニリン、

ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、

2,6-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル等と一般式(3)で示される化合物との付加生成物

であり、この場合の上記化合物としては、例えば

4-(3-第3級ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシベンズアミド)フェノール、

4-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシベンズアミド)フェノール、

4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンズアミド)フェノール、

4-(3-第3級オクチル-6-メチル-4-ヒドロキシベンズアミド)フェノール、

4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンズアミド)フェノール、

3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンズアミド)フェノール、

3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンズアミド)-4-メチルフェノール。

4-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセトアミド)フェノール、

4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシトリヒドロキシフェニルプロパンのトリグリシジ

ルエーテル、

4-(3-第3級オクチル-6-メチル-4-ヒドロキシテトラキス(ヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシジルエーテル、

4-(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキ

サンカルボキシレート、

4-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルエニルアセトアミド)フェノール、

4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシジシクロペンタジエンオキサイド)フェノール、

N-グリシジルアニリン、

4-(3-第3級オクチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニルブロビオンアミド)フェノール、

4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルブロビオンアミド)-3-メチルフェノール、

4-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルブロビオンアミド)フェノール、

4-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルブロビオンアミド)フェノール、

4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルブチルアミド)フェノール、

4-(3-第3級オクチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニルブチルアミド)フェノール、

4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルブチルアミド)-3-メチルフェノール、

4-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルブチルアミド)フェノール等があげられ、

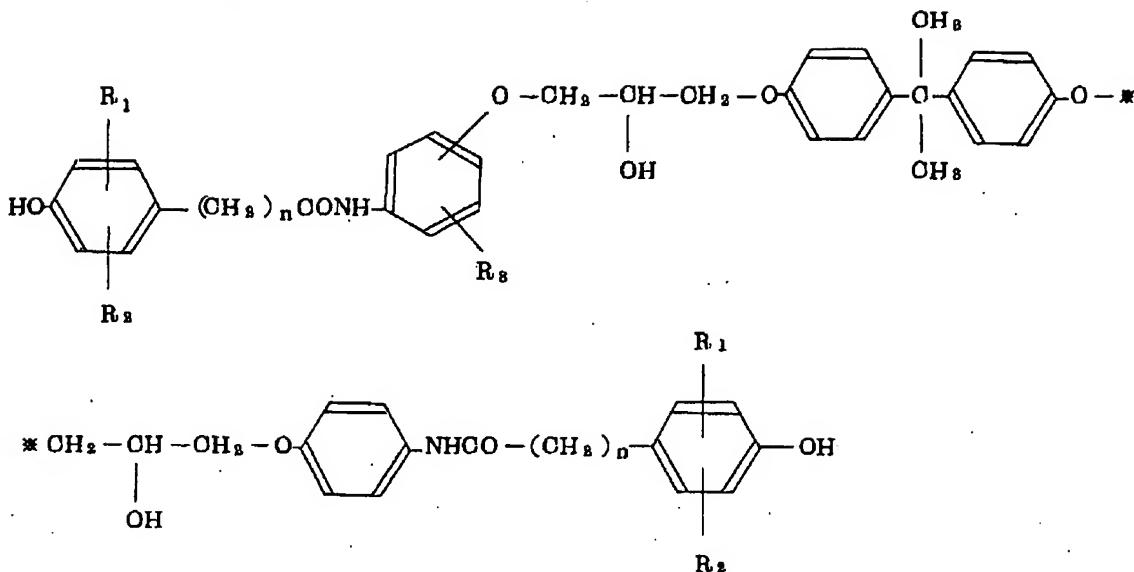
これらの化合物は1種のみならず2種以上組合させて使用することができるものである。

本発明に用いることのできる安定剤の代表例を45示すと次のとおりである。

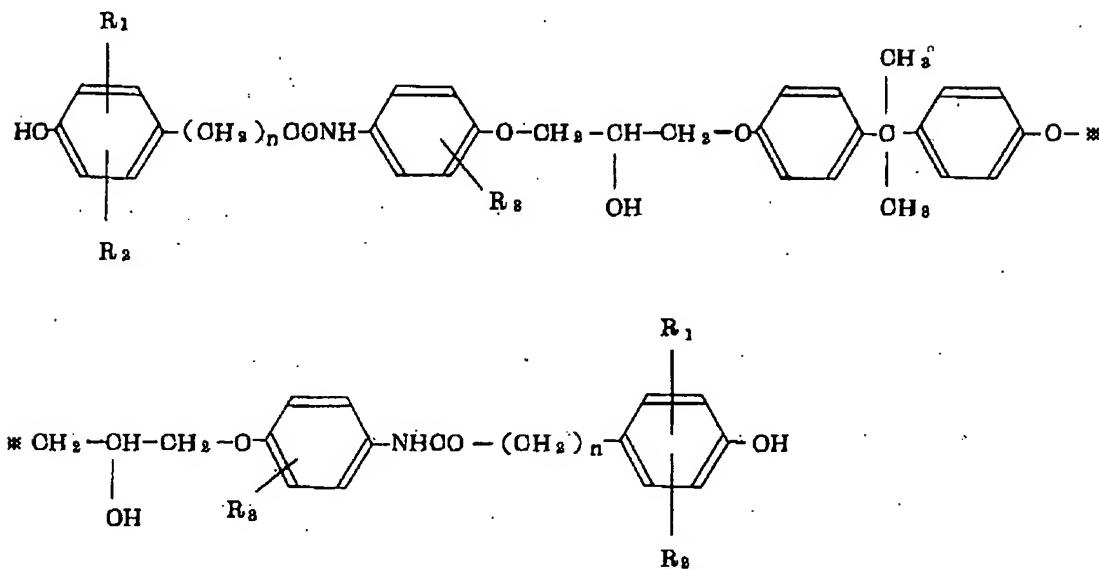
7

8

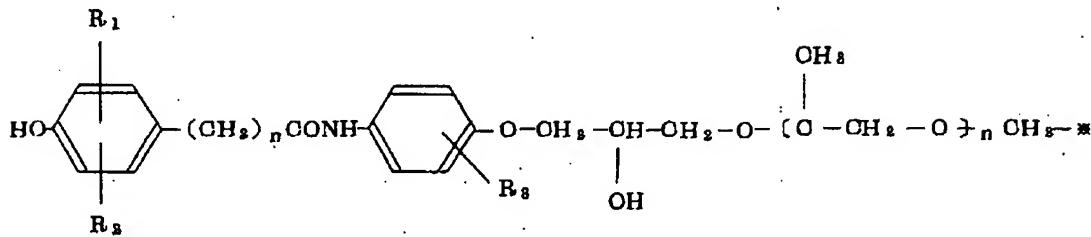
## 1 ピスフェノールAのジグリシジルエーテルから



## 2 ピスフェノールAのジグリシジルエーテルから

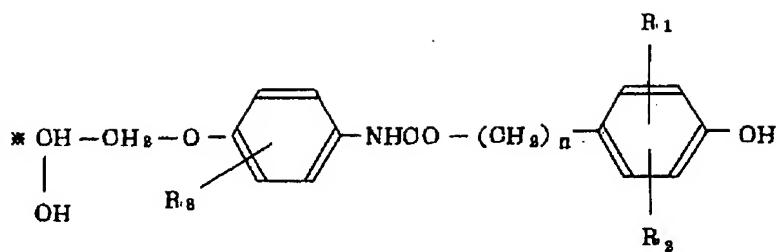


## 3 ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルから

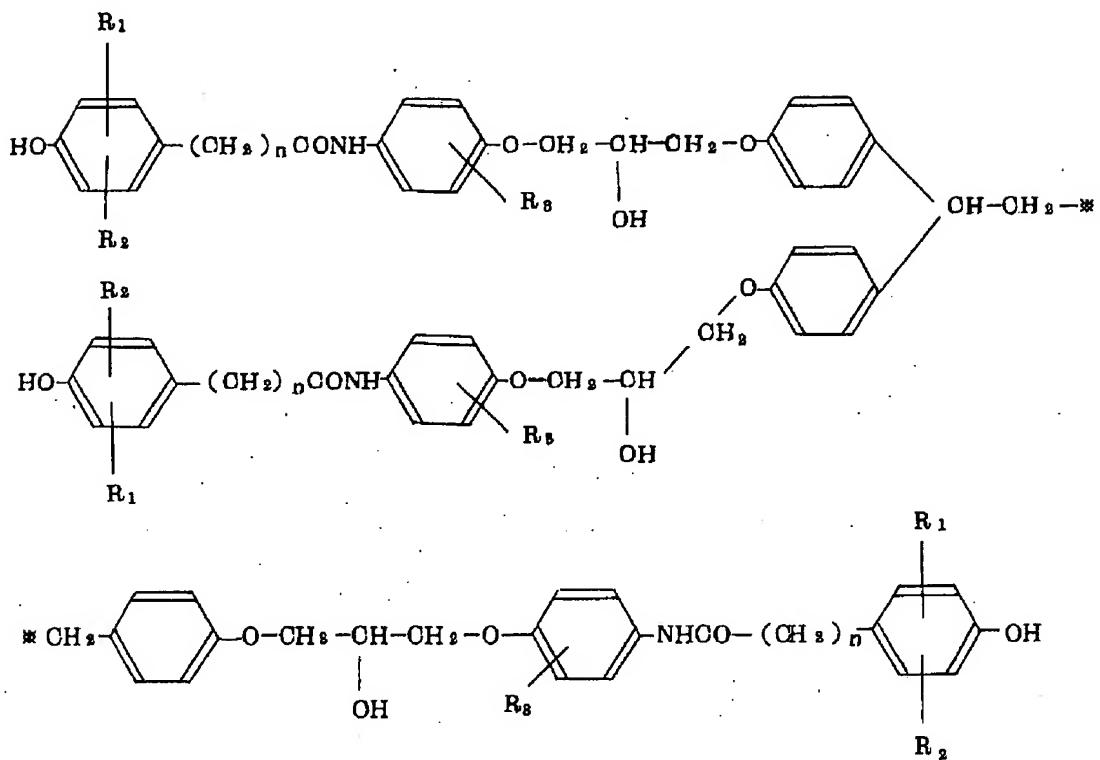


9

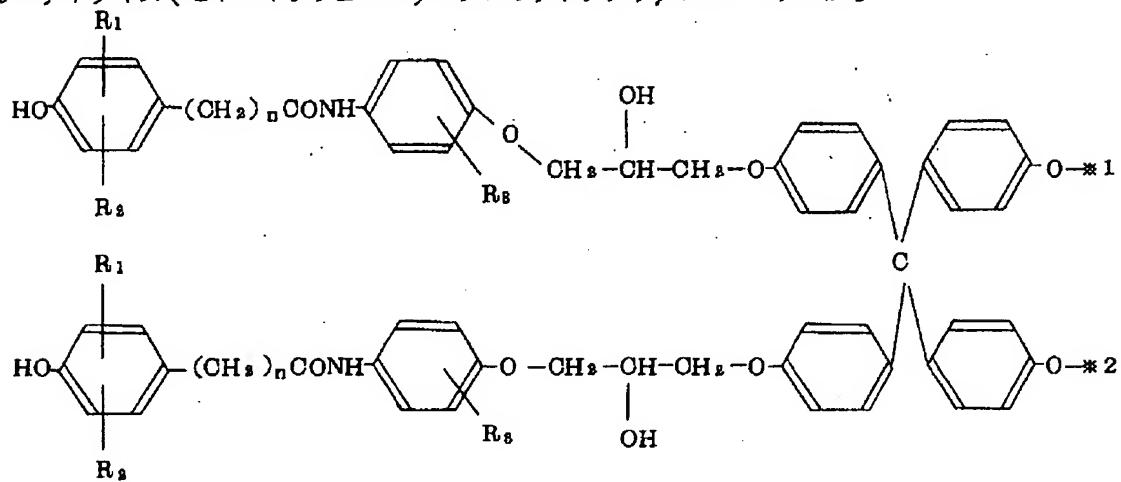
10



4 トリヒドロキシフェニルプロパンのトリグリシジルエーテルから

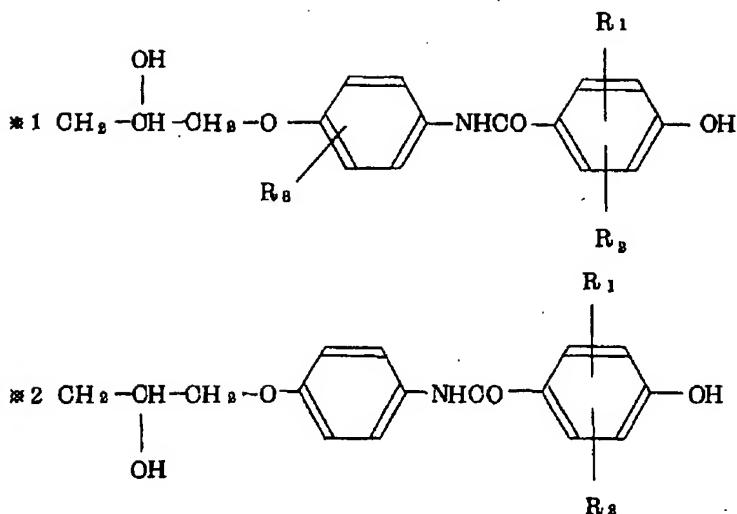


5 テトラキス(ヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシジルエーテルから

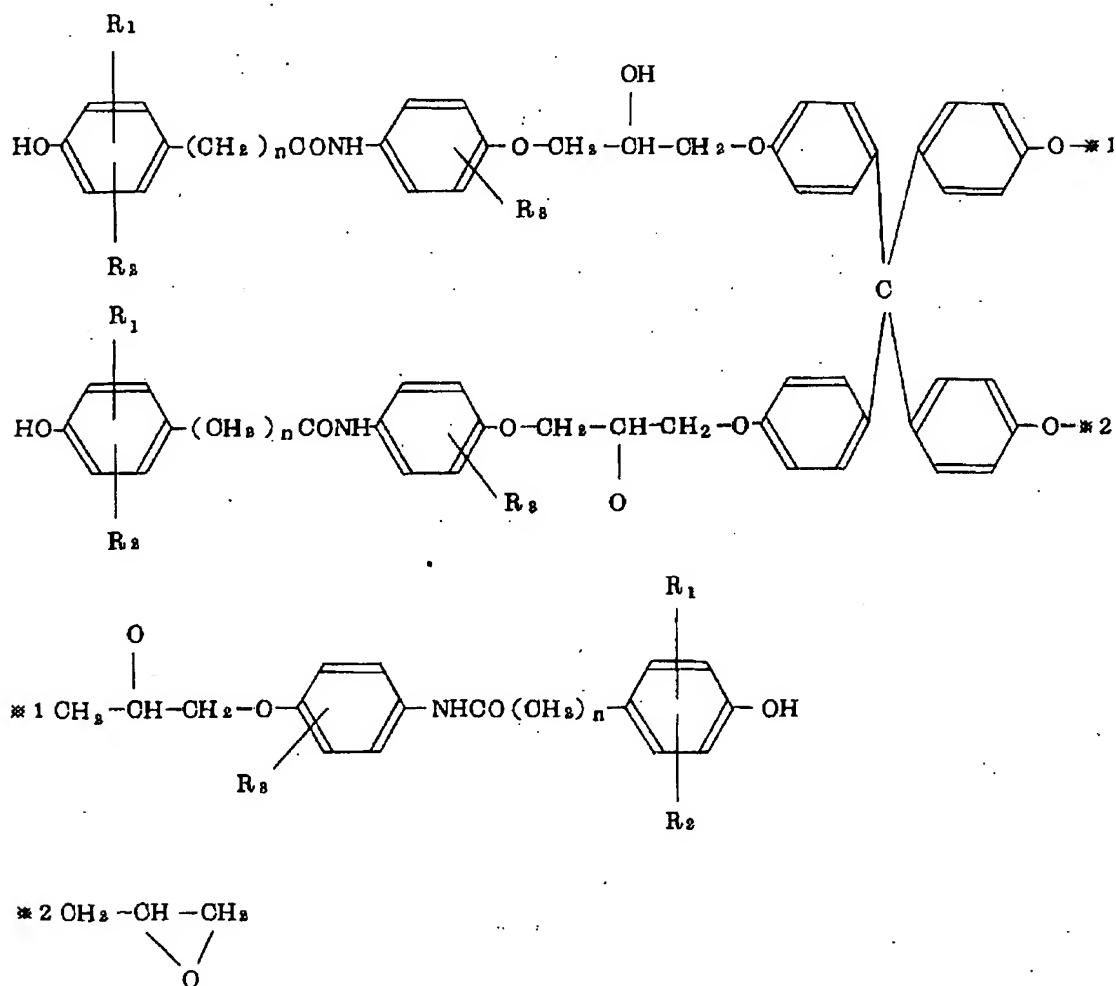


11

12



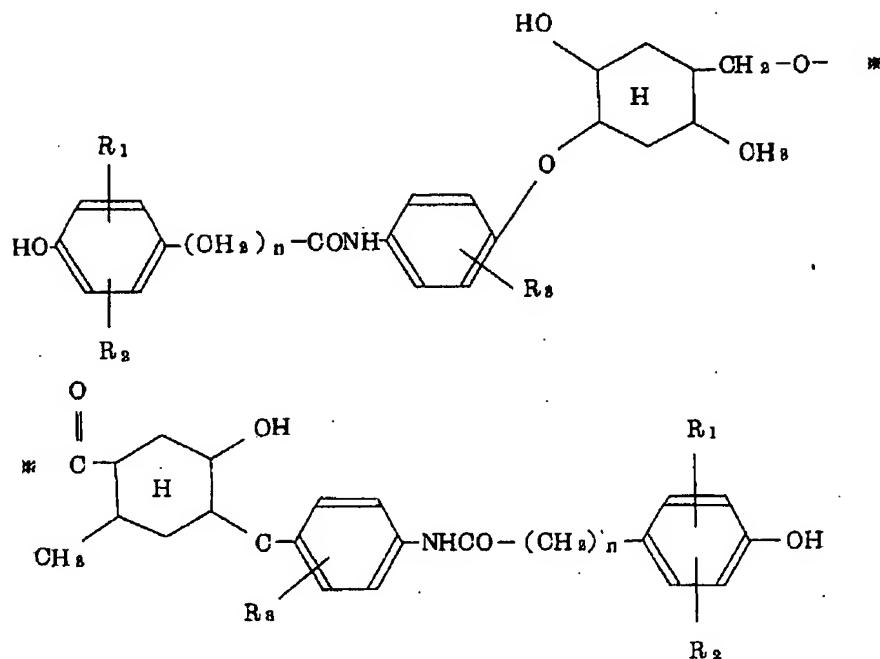
## 6 テトラキス(ヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシジルエーテルから



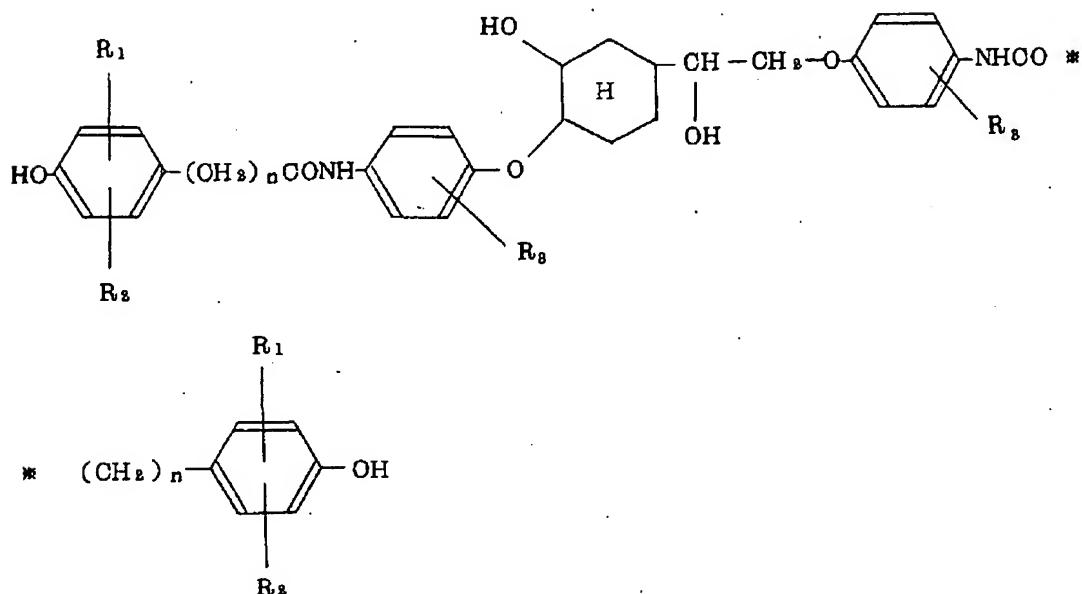
13

14

7 3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレートから



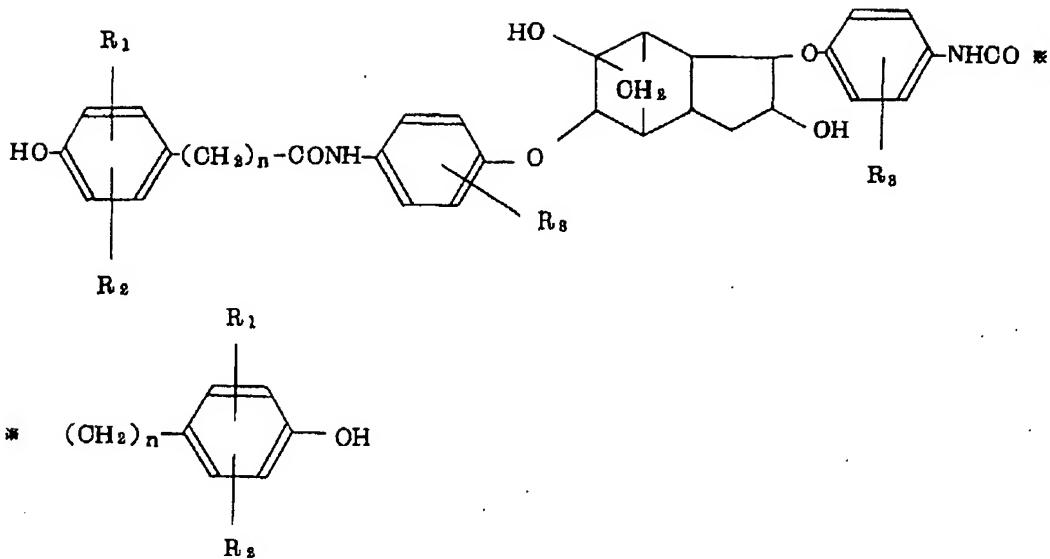
8 ビニルシクロヘキサンジオキサイドから



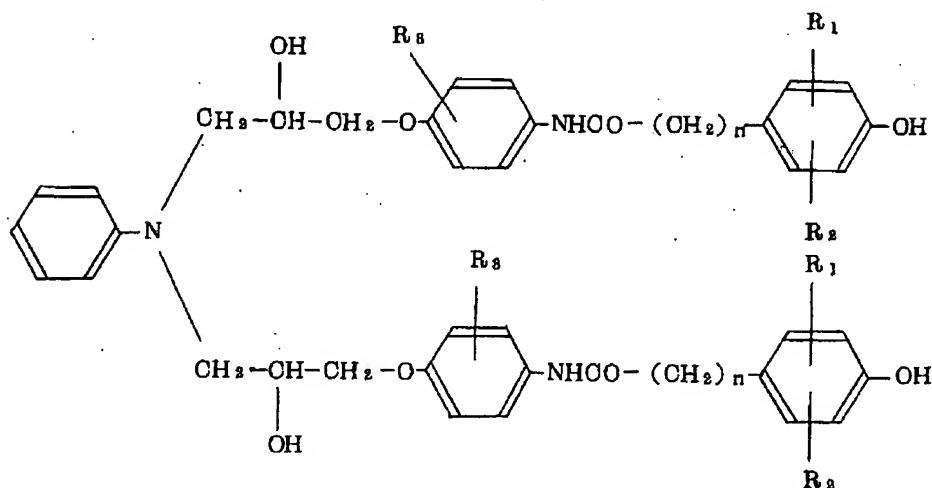
9 ジシクロペンタジエンジオキサイドから

15

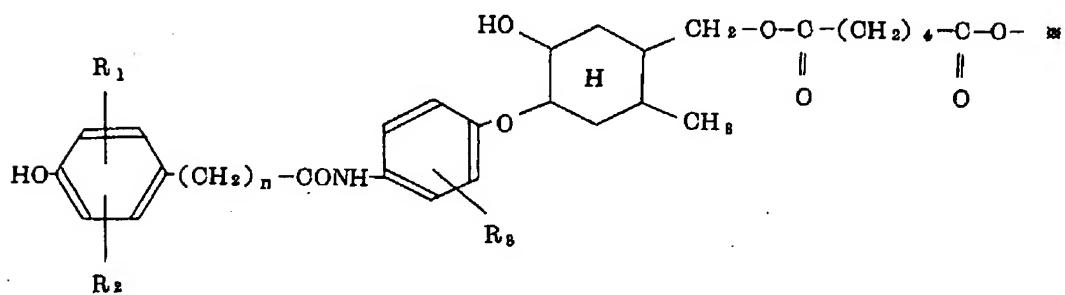
16



10 N-グリシジルアニリンから

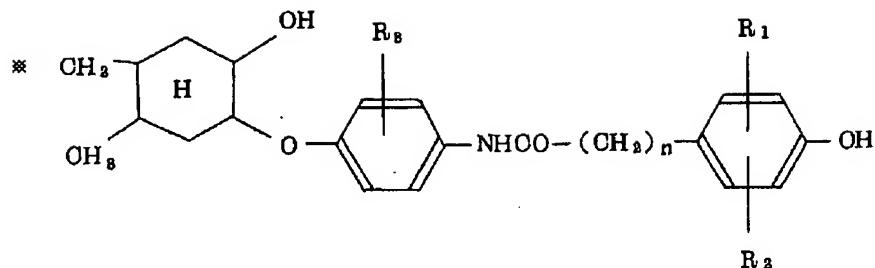


11 ピス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペートから

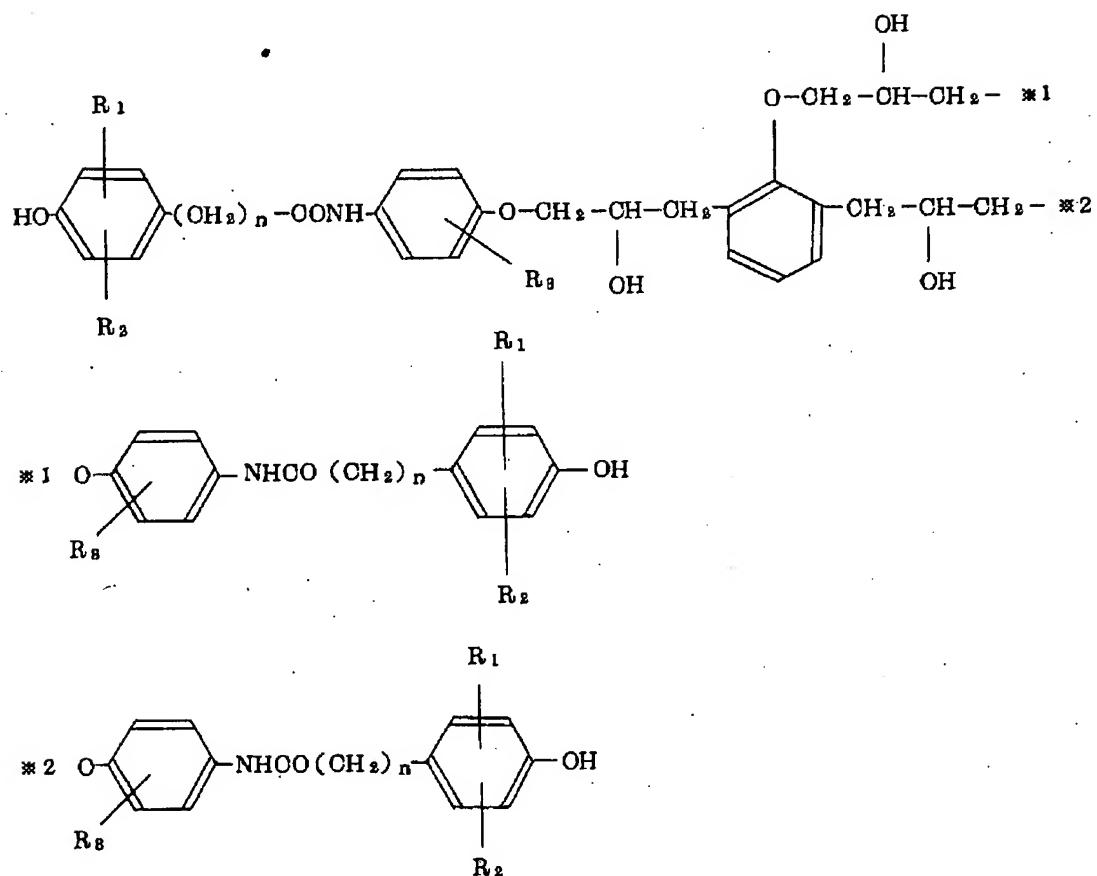


17

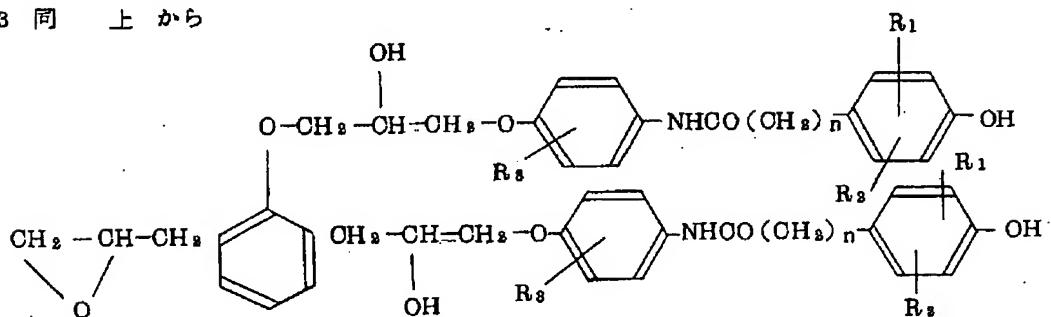
18



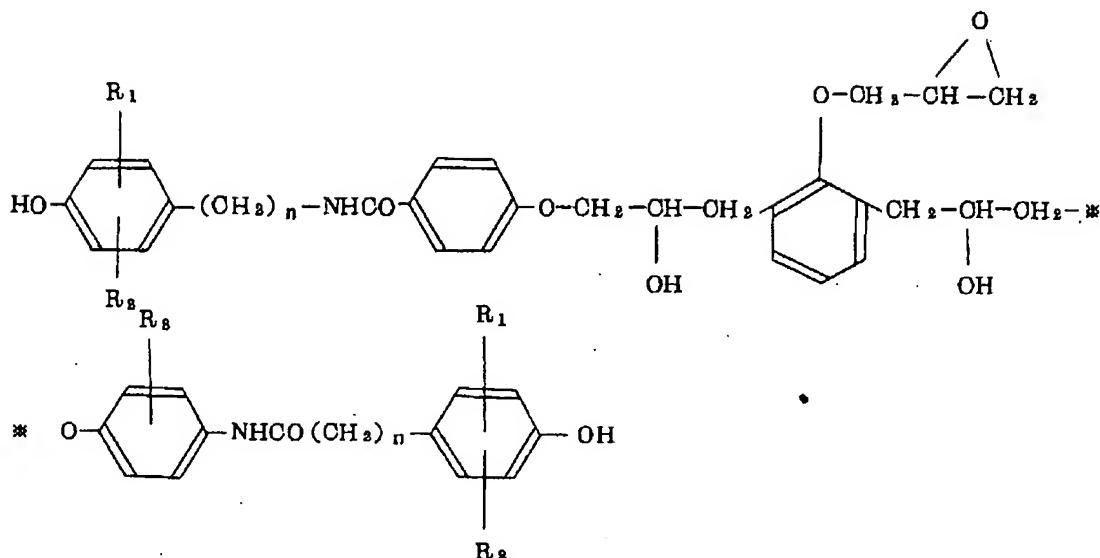
12 2,6-ジグリシジルフエニルグリシジルエーテルから



13 同 上 から



14 2, 6-ジクリシジルフェニルグリシジルエーテルから



本発明における第1の発明は、上述のフェノール基含有付加生成物をポリオレフィンに対して混和させることにより、ポリオレフィンの有する前述したような本質的な欠点を改良することに成功したものであり、その作用機構については未だ充分明らかではないが、一般市販の比較的低分子量安定剤と比較して本発明のフェノール基含有付加生成物は分子量が大であるために溶剤に対する溶解性乃至逃散性が低下し、そのために製造時の熱処理、精練、ドライクリーニングなどによる安定剤の脱落のない安定性良好なポリオレフィン成形物が得られるものと思料されるのである。

なお、上記フェノール基含有付加生成物の添加量としてはポリオレフィンに対し0.01~2.0重量%の範囲が好ましい。

第2の発明は、第1の発明における前述のフェノール基含有付加生成物とイオウまたはセレンまたはリンを有するバーオキサイド分解剤の少なくとも1種とを併用してそれらの相乗作用により総合的な安定化効果をさらに大きく助長せしめたものであり、この場合の該バーオキサイド分解剤の使用量はポリオレフィンに対し0.005~1.0重量%特に0.01~5重量%の範囲が好適である。

次に本発明のフェノール基含有付加生成物と併

用して効果の著しいバーオキサイド分解剤の具体例としては下記のようなものがあげられる。

### シドテシル 3,3'-チオジプロピオネート(例)

えれば A C C E L B Z ) 、ドデシルセレナイト<sup>40</sup> 20 3' - チオジプロピオネット ( 例えれば A C C E L D S T D P ) 、トリオクタデシルホスファイト ( 例えれば Hooker 社製 : T O P ) 、 N , N - ジブチルジチオカルバメート亜鉛塩 ( 例えれば 川口化学製 : A C C E L B Z ) 、ドデシルセレナイト<sup>41</sup> 25 ( 例えれば 自社製 : M R - 1 0 1 4 ) 等本発明のポリオレフィン用組成物の場合は、ポリオレフィン用の光安定剤、抗酸化剤、酸化チタンなどの UV 消し剤、染色性改良その他の目的のための添加剤等を混合せしめても差し支えなく、また、本発明<sup>42</sup> 30 のフェノール基含有付加生成物、イオウまたはセレンまたはリンを有するバーオキサイド分解剤、その他の添加剤などは通常の方法、例えれば プレンダー、ミキサー、ニーダー、ロール等によりポリオレフィンに簡単に混合せしめることができる。<sup>43</sup> 35 なお、本発明におけるポリオレフィンとは、エチレン、プロピレン、ブテン - 1 、 3 - メチルブテン - 1 、 4 - メチルベンテン - 1 、イソブテンの単独重合体あるいはブタジエンのようなジオレフィンとの共重合体などを広く指称するものであ<sup>44</sup> 40 る。

以上説明したように、本発明のポリオレフィン組成物の場合は、前述した一般式(I)または(II)でそれぞれ示されるフェノール基含有付加生成物の独得の作用によりポリオレフィンの性能を何ら低下させることなく安定性を向上せしめると共に製造

21

時の熱処理、精練、ドライクリーニング処理などによる脱落のない安定性良好なポリオレフィン成形物が簡易に得られるので本発明の出現は斯業の今後の発展に大きく貢献するものである。

以下、具体的な実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

平均分子量1400の未硬化エポキシ樹脂、エピコート1004(シエル社製)に4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)フェノールを付加させて得られたエポキシ基への付加率が83%であるフェノール基含有付加生成物を未変性ポリプロピレン粉末に1.0重量%混合し、220°Cでチップ状に成形したのち、270°Cで溶融紡糸し、次いで130°Cで延伸して原糸を得た。

\* この原糸をスコアロール#400(花王石けん社製、アニオン系界面活性剤)(0.4g/l)、ピロリン酸ソーダ(0.1g/l)、浴比1:50の浴中70°Cで1時間処理してから水洗して精練糸を得、また該原糸をテトラクロルエチレン中浴比1:50で32°C、20分間処理してドライクリーニング処理糸を得た。

なお、比較のため上記安定剤の代わりに公知の安定剤RA-1076(ガイギー社製:フェノール系安定剤)を用いて0.5重量%混合し、同様に紡糸、延伸、後処理して原糸、精練糸、ドライクリーニング処理糸をつくり、これらの試料について140°Cの熱風循環式乾燥機中で加速劣化試験を行つたところ劣化開始時間(hr)について第1表のような結果が得られた。

\*

第 1 表

実験番号	処理糸別 安定剤系	原糸		
		精練糸	ドライクリーニング処理糸	
1	なし	2	2	2
2	本発明のフェノール基含有生成付加物	68	68	66
3	RA-1076	78	46	28

上述の第1表の結果よりしても、本発明の組成物から得られる繊維は著しく酸化安定性が向上すると共に精練、ドライクリーニング処理しても安定性の低下はほとんどなく総合的に優れていることが明瞭に認められた。

#### 実施例 2

チツソノックス201(チツソ社製)に3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセトアミド)-4-メチルフェノールを付加させて得られたエポキシ基への付加率が91%であるフェノール基含有付加生成物を未変性ポリプロピレン粉末に1.0重量%混合し、220°Cでチップ状に成形したのち270°Cで溶融紡糸し、次いで130°Cで延伸して原糸を得た。

この原糸を実施例1の場合と同様に処理して精練糸、ドライクリーニング処理糸を得た。

次に、これらの試料について140°Cの熱風循環式乾燥機中で加速劣化試験を行つたところ、劣成物1重量%との混合糸をそれぞれブレンドし実

化開始時間(hr)について第2の表のような結果が得られ、実施例1と同様本発明の組成物から得られる繊維の場合が総合的に優れていることが確認された。

第 2 表

処理糸別 安定剤系	原糸		
	精練糸	ドライクリーニング処理糸	
本発明のフェノール基含有付加物	78	76	70

#### 実施例 3

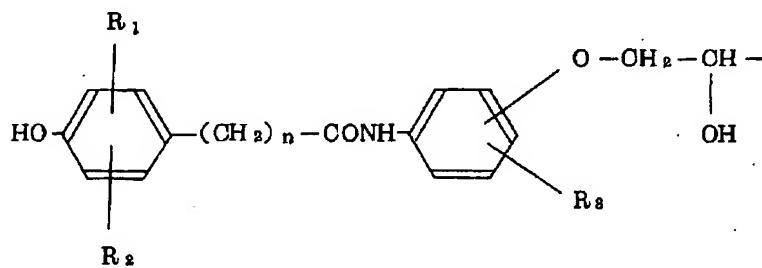
未変性ポリプロピレン粉末に安定剤としてDLTDP0.3重量%単独およびDLTDP0.3%と実施例1で使用したフェノール基含有付加生成物1重量%との混合糸をそれぞれブレンドし実

施例1と同様に紡糸、延伸、後処理して得られた \* 始時間(hr)を測定したところ、第3表のような試料について140℃の熱風乾燥機中での劣化開始 \*\* 結果が得られた。

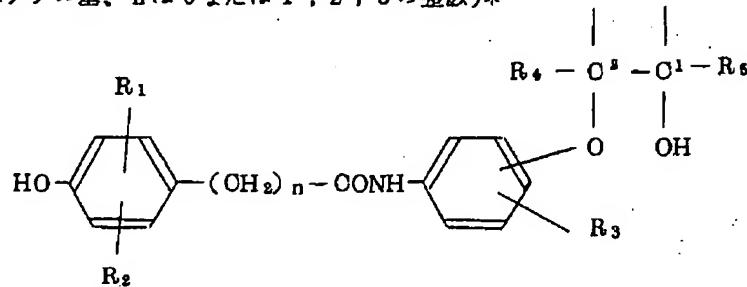
第 3 表

安定剤系 処理系別	原糸	精練糸	ドライクリーニング処理系
D L T D P 系	18	8	4
D L T D P + 本発明のフェノール基含有付加生成物	130	122	108

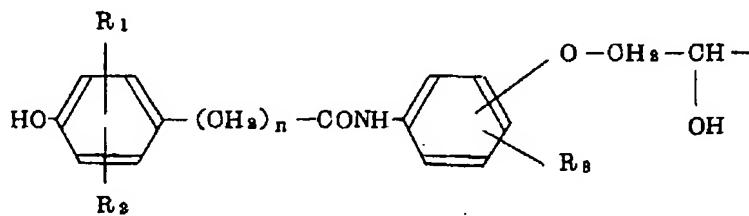
上記第3表の結果よりしても、本発明のフェノール基含有付加生成物にバーオキサイド分解剤併用した場合は相乗作用的に働きその効果が顕著<sup>☆25.1</sup> ポリオレフィンに対し、一般式：



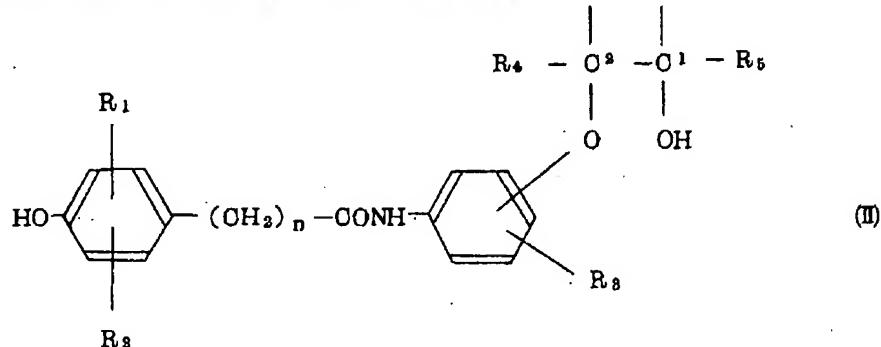
(但し、式中 R<sub>1</sub> , R<sub>2</sub> はいずれか一方が水素または25\*で示される基を1~8個有するフェノール基含有は両方とも C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub> のアルキル基、R<sub>3</sub> は水素、付加生成物またはまたはメチル基、n は 0 または 1 , 2 , 3 の整数)\*



(但し、式中 R<sub>1</sub> , R<sub>2</sub> , R<sub>3</sub> および n は上記一般式のフェノール基含有付加生成物を 0.01~20 重量の場合と同じ、R<sub>4</sub> , R<sub>5</sub> は水素またはメチル基、% 混合してなる安定なポリオレフィン組成物。O<sub>2</sub> と O<sub>1</sub> は C<sub>3</sub> ~C<sub>4</sub> のアルキレン基と結合して環を形成する。) で示される基を 1~8 個有する\*



(但し、式中  $R_1, R_2$  はいずれか一方が水素または  $\text{O}^1$  で示される基を 1~8 個有するフェノール基含有は両方とも  $C_1 \sim C_{18}$  のアルキル基、  $R_3$  は水素 付加生成物またはまたはメチル基、  $n$  は 0 または 1, 2, 3 の整数)  $\ast$



(但し、式中  $R_1, R_2, R_3$  および  $n$  は上記一般式 量% 混合した系に、さらにイオウまたはセレンまの場合と同じ、  $R_4, R_5$  は水素またはメチル基、  $n$  たはリンを有するパーオキサイド分解剤の少なく  $C^1$  と  $C^2$  とは  $C_8 \sim C_4$  のアルキレン基と結合しとも 1 種を添加してなる安定なポリオレフィン組成物。成する。) で示される基を 1~8 個有するフェノール基含有付加生成物を 0.01~20 重